

497. F. Rothenbach: Ueber die Doppelsalze der Wolfram- und Vanadinsäure.

(Eingegangen am 14. October.)

Als Ausgangsmaterial zur Darstellung der in der vorliegenden Arbeit beschriebenen Verbindungen diene parawolfram-trivanadinsaures Natron¹⁾. Dargestellt wurde dasselbe auf dem von Rosenheim²⁾ angegebenen Wege durch Behandeln einer siedenden Lösung von Natriumparawolframat mit Vanadinsäurehydrat. Hierbei bildet sich, wie schon Rosenheim angeibt, neben dem orangerothem Parawolframvanadat, ein in dunkelrothen Octaëdern krystallisirendes Salz, das bisher noch nicht isolirt worden ist. Sowohl seiner chemischen, wie auch jedenfalls seiner krystallographischen Natur nach, ist es ein Doppelsalz des metawolframsauren Natrons. Die Analyse führte zu der folgenden Formel:



- 0.6020 g Substanz verloren beim Glühen 0.0964 g = 16.01 pCt. H_2O .
 0.1997 g Substanz verloren beim Glühen 0.0320 g = 16.02 pCt. H_2O .
 0.2435 g Substanz verloren beim Glühen 0.0390 g = 16.02 pCt. H_2O .
 0.9706 g Substanz ergaben 0.7560 g = 77.89 pCt. $\text{WO}_3 + \text{V}_2\text{O}_5$.
 0.9706 g Substanz ergaben 0.1383 g $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ = 6.22 pCt. Na_2O .
 1.1390 g Substanz ergaben 0.8858 g = 77.77 pCt. $\text{WO}_3 + \text{V}_2\text{O}_5$.
 1.1390 g Substanz ergaben 0.1610 g $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ = 6.17 pCt. Na_2O .
 0.5570 g Substanz ergaben 0.4344 g = 77.99 pCt. $\text{WO}_3 + \text{V}_2\text{O}_5$.
 0.3474 g Substanz ergaben 0.2707 g = 77.92 pCt. $\text{WO}_3 + \text{V}_2\text{O}_5$.
 0.3036 g Substanz verbrauchten 3.69 ccm KMnO_4 . Die Verbindung enthält demnach 12.56 pCt. V_2O_5 .
 0.4473 g Substanz verbrauchten 5.48 ccm KMnO_4 . Die Verbindung enthält demnach 12.66 pCt. V_2O_5 .
 0.1958 g Substanz verbrauchten 2.37 ccm KMnO_4 . Die Verbindung enthält demnach 12.51 pCt. V_2O_5 . 1 ccm KMnO_4 entspricht 0.010336 g V_2O_5 .
 0.3751 g Substanz verbrauchten 5.13 ccm $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$. Die Verbindung enthält demnach 12.60 pCt. V_2O_5 . 1 ccm $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ entspricht 0.009212 g V_2O_5 .
 0.6166 g Substanz verbrauchten 8.92 ccm $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$. Die Verbindung enthält demnach 12.48 pCt. V_2O_5 . 1 ccm $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ entspricht 0.008628 g V_2O_5 .
 0.3677 g Substanz verbrauchten 10.50 ccm $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$. Die Verbindung enthält demnach 12.42 pCt. V_2O_5 . 1 ccm $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ entspricht 0.00435 g V_2O_5 .

	Berechnet für die angeführte Formel	Gefunden im Mittel
Na_2O	5.82	6.11 pCt.
WO_3	65.28	65.35 »
V_2O_5	12.86	12.54 »
H_2O	16.04	16.02 »
	100.00	100.02

¹⁾ Diese Berichte XVIII, 1505.

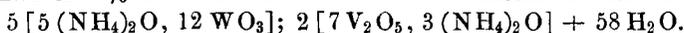
²⁾ Dissertation, Berlin 1888.

Das Natriumparawolframtrivanadat wurde durch wiederholte Umkrystallisation gereinigt und behufs Darstellung der vorliegenden Verbindungen mit den äquivalenten Mengen der entsprechenden mineralischen Salze in wässriger Lösung umgesetzt.

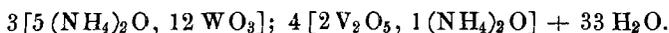
Diese Wechselwirkung vollzieht sich genau nach denselben Regeln wie bei den reinen Vanadaten¹⁾; denn es bilden sich nicht Doppelsalze des Trivanadates, sondern stets solche, in denen die Vanadinsäure in einer an Basis reicheren Sättigungsstufe enthalten ist. Diese Angabe mag als ein neuer Beweis dafür dienen, dass die Wolframvanadate nicht Verbindungen einer complexen Wolframvanadinsäure, sondern Doppelsalze sind.

A) Ammonsalze.

Aus einer Lösung äquivalenter Mengen von parawolframvanadinsäurem Natron und Ammoniumnitrat scheiden sich beim Verdunsten über Chlorcalcium zunächst braunrothe, theils octaëdrische, theils würfelförmige, stark glänzende Kryställchen aus. Sie stellen jedenfalls ein Doppelsalz der Metawolframsäure dar; indessen berechtigt das bisherige analytische Material noch nicht zu einer genauen Angabe ihrer Zusammensetzung. Theils mit, theils nach diesem Salz krystallisiren grosse orangerothe Octaëder aus, welche durch Mineralsäuren fällbare Wolframsäure enthalten. Die letzten Anschüsse bringen Salpeter. Gemäss den analytischen Resultaten lassen sich die orangerothen Octaëder am besten als ein Doppelsalz von parawolframsäurem Ammon mit $\frac{7}{3}$ fache vanadinsäurem Ammon auffassen von der Formel:



Indessen wäre es auch möglich, dass dem Salze eine der folgenden Formeln zukommt:



Die für die drei Formeln berechneten Werthe liegen nämlich sämmtlich den gefundenen Procentzahlen sehr nahe; jedoch entsprechen die für den Vanadinsäure- und Ammongehalt gefundenen Zahlen am besten den Werthen der ersten Formel.

Die schon in Angriff genommenen krystallographischen und weitere analytische Untersuchungen dürften über diese Frage näheren Aufschluss geben. Die Analyse der orangerothen Octaëder führte zu den folgenden Resultaten:

0.2570 g Substanz verloren beim Glühen 0.0355 g = 13.82 pCt. $(\text{NH}_4)_2\text{O} + \text{H}_2\text{O}$. Das Salz enthält demnach 86.18 pCt. $\text{WO}_3 + \text{V}_2\text{O}_5$.

0.4063 g Substanz verloren beim Glühen 0.0561 g = 13.81 pCt. $(\text{NH}_4)_2\text{O} + \text{H}_2\text{O}$. Das Salz enthält demnach 86.19 pCt. $\text{WO}_3 + \text{V}_2\text{O}_5$.

¹⁾ Radau, Dissertation, Berlin 1888; Manasse, Dissertation, Berlin 1886.

0.1585 g Substanz verloren beim Glühen 0.022 g = 13.88 pCt. $(\text{NH}_4)_2\text{O}$ + H_2O . Das Salz enthält demnach 86.12 pCt. $\text{WO}_3 + \text{V}_2\text{O}_5$.

0.951 g Substanz ergaben beim Fällen mit HgNO_3 0.8187 g = 86.09 pCt. $\text{WO}_3 + \text{V}_2\text{O}_5$.

0.9026 g Substanz ergaben beim Fällen mit HgNO_3 0.7759 g = 85.96 pCt. $\text{WO}_3 + \text{V}_2\text{O}_5$.

0.5787 g Substanz ergaben 0.1801 g Pt entsprechend 8.30 pCt. $(\text{NH}_4)_2\text{O}$.

0.3636 g Substanz ergaben 0.1185 g Pt entsprechend 8.69 pCt. $(\text{NH}_4)_2\text{O}$.

0.3239 g Substanz verbrauchten 4.21 ccm KMnO_4 . Das Salz enthält demnach 13.43 pCt. V_2O_5 . 1 ccm KMnO_4 entspricht 0.010336 g V_2O_5 .

0.2446 g Substanz verbrauchten 3.18 ccm KMnO_4 . Das Salz enthält demnach 13.44 pCt. V_2O_5 . 1 ccm KMnO_4 entspricht 0.010336 g V_2O_5 .

0.3239 g Substanz verbrauchten 4.73 ccm $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$. Das Salz enthält demnach 13.45 pCt. V_2O_5 . 1 ccm $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ entspricht 0.009212 g V_2O_5 .

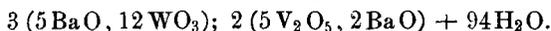
0.3198 g Substanz verbrauchten 9.69 ccm $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$. Das Salz enthält demnach 13.18 pCt. V_2O_5 . 1 ccm $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ entspricht 0.00435 g V_2O_5 .

0.3971 g Substanz verbrauchten 12.33 ccm $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$. Das Salz enthält demnach 13.46 pCt. V_2O_5 . 1 ccm $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ entspricht 0.004334 g V_2O_5 .

	Berechnet für die 1. Formel	Gefunden im Mittel
$(\text{NH}_4)_2\text{O}$	8.42	8.50 pCt.
WO_3	72.75	72.73 »
V_2O_5	13.37	13.39 »
H_2O	5.46	5.34 »
	<hr/>	<hr/>
	100.00	99.95

B) Baryumsalze.

Bei der Einwirkung concentrirter Lösungen von Baryumchlorid und Natriumparawolframvanadat auf einander entsteht ein amorpher, orangegelber Niederschlag, der durch Auswaschen mit Wasser zuerst gelb, später weiss wird. Er besteht aus schwerlöslichem Baryumwolframat untermischt mit leichter löslichem Vanadat. — Verdünnte Lösungen äquivalenter Mengen obengenannter Salze scheiden im Exsiccator zunächst einen weissen bis hellgelben Körper aus, der mit zunehmender Concentration sich dunkler, zuletzt orangegelb färbt. Zusammen mit diesen amorphen Massen bilden sich hellorange, sehr schwer lösliche Krystalle eines Doppelsalzes von parawolframsaurem Baryt und $\frac{5}{2}$ -fach vanadinsaurem Baryt:



Die Krystalle enthalten eine geringe Menge Natron (ca. 0.20 pCt.), die jedoch keinen Einfluss auf die Zusammensetzung haben dürfte. Aus der Mutterlauge krystallisiren kleine hellgelbe, anscheinend reguläre, würfelförmige Gebilde, welche neben Chlornatrium noch

beträchtliche Mengen von Baryum, Vanadin- und Wolframsäure enthalten. Die Analyseergebnisse gestalteten sich wie folgt:

- 0.3771 g Substanz verloren beim Glühen 0.0435 g = 11.54 pCt. H_2O .
 0.3100 g Substanz verloren beim Glühen 0.0352 g = 11.35 pCt. H_2O .
 0.8206 g Substanz ergaben 0.5690 g = 69.34 pCt. $WO_3 + V_2O_5$.
 0.4478 g Substanz ergaben 0.3107 g = 69.38 pCt. $WO_3 + V_2O_5$.
 0.4485 g Substanz ergaben 0.1302 g $BaSO_4$ = 19.06 pCt. BaO .
 0.8206 g Substanz ergaben 0.2377 g $BaSO_4$ = 19.02 pCt. BaO .
 0.8206 g Substanz ergaben 0.0040 g Na_2SO_4 = 0.21 pCt. Na_2O ; entsprechend 0.525 pCt. BaO .
 0.4478 g Substanz ergaben 0.1321 g $BaSO_4$ = 19.37 pCt. BaO .
 0.3642 g Substanz verbrauchten 5.57 ccm $KMnO_4$. Das Salz enthält demnach 12.37 pCt. V_2O_5 .
 0.3357 g Substanz verbrauchten 5.15 ccm $KMnO_4$. Das Salz enthält demnach 12.41 pCt. V_2O_5 .
 0.4323 g Substanz verbrauchten 6.73 ccm $KMnO_4$. Das Salz enthält demnach 12.59 pCt. V_2O_5 . 1 ccm $KMnO_4$ entspricht 0.00809 g V_2O_5 .
 0.1811 g Substanz verbrauchten 2.47 ccm $Na_2S_2O_3$. Das Salz enthält demnach 12.56 pCt. V_2O_5 . 1 ccm $Na_2S_2O_3$ entspricht 0.009212 g V_2O_5 .

	Berechnet	Gefunden im Mittel
BaO	19.67	19.15 + 0.53 entspr. 0.21 pCt. Na_2O
WO_3	56.51	56.88 pCt.
V_2O_5	12.37	12.48 »
H_2O	11.45	11.45 »
	<hr/> 100.00	<hr/> 100.17 pCt.

C) Strontiumsalsze.

Aehnlich wie bei den Baryumverbindungen geht auch die Umsetzung der Strontiumsalsze von statten. Man erhält zuerst einen amorphen, orangerothern Körper, der neben Strontium Wolfram- und Vanadinsäure enthält; sodann ein $\frac{5}{2}$ -fach Strontiumvanadat:



Zusammen mit diesem Salz scheiden sich schlecht ausgebildete, kugelförmige, dunkelrothbraune Krystallgebilde aus. Aus der Mutterlauge krystallisiren hellgelbe, schlecht ausgebildete, würfelförmige Massen, welche Natrium, Strontium, Chlor, Wolfram- und Vanadinsäure enthalten. Die letzten Anschüsse bringen farblose Nadeln, in denen Chlor, Strontium und Natrium nachgewiesen wurde. Die Analyse der orangerothern Würfel ergab folgende Resultate:

- 0.2046 g Substanz verloren beim Glühen 0.0317 g = 15.49 pCt. H_2O .
 0.3020 g Substanz verloren beim Glühen 0.0465 g = 15.40 pCt. H_2O .
 0.6600 g Substanz ergaben 0.46955 = 71.14 pCt. $WO_3 + V_2O_5$.
 0.6600 g Substanz ergaben 0.1576 g $SrSO_4$ = 13.50 pCt. SrO .
 0.7452 g Substanz ergaben 0.5294 g = 71.04 pCt. $WO_3 + V_2O_5$.

0.7452 g Substanz ergaben 0.1786 g $\text{SrSO}_4 = 13.55$ pCt. SrO .

0.3005 g Substanz verbrauchten 3.62 ccm KMnO_4 . Das Salz enthält demnach 12.45 pCt. V_2O_5 .

0.4431 g Substanz verbrauchten 5.34 ccm KMnO_4 . Das Salz enthält demnach 12.46 pCt. V_2O_5 .

0.3109 g Substanz verbrauchten 3.84 ccm KMnO_4 . Das Salz enthält demnach 12.77 pCt. V_2O_5 . 1 ccm KMnO_4 entspricht 0.010336 g V_2O_5 .

0.2260 g Substanz verbrauchten 3.10 ccm $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$. Das Salz enthält demnach 12.64 pCt. V_2O_5 . 1 ccm $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ entspricht 0.009212 g V_2O_5 .

0.2207 g Substanz verbrauchten 6.31 ccm $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$. Das Salz enthält demnach 12.44 pCt. V_2O_5 . 1 ccm $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ entspricht 0.00435 g V_2O_5 .

	Berechnet	Gefunden im Mittel
SrO	13.77	13.53 pCt.
WO_3	58.19	58.54 »
V_2O_5	12.74	12.55 »
H_2O	15.30	15.45 »
	<hr/> 100.00	<hr/> 100.07 pCt.

D) Calciumsalze.

Bei der Wechselwirkung äquivalenter Mengen von parawolframvanadinsaurem Natron und salpetersaurem Kalk werden hellorange-rothe, dicht ineinander verwachsene, blätterförmige Krystallmassen erhalten, die mit sehr schwer davon trennbaren speerförmigen Gebilden untermengt sind. Beide Salze enthalten durch Mineralsäuren fällbare Wolframsäure, charakterisiren sich also als Doppelsalze der gewöhnlichen Wolframsäure. Ueber ihre quantitative Zusammensetzung werde ich später berichten. — Aus der Mutterlauge krystallisirt Salpeter.

E) Magnesiumsalze.

Wird eine Lösung von Natriumparawolframvanadat mit der entsprechenden Menge Magnesiumsulfat versetzt und über Chlorcalcium zur Krystallisation gebracht, so erhält man zuerst farblose Nadeln, die neben Magnesiumsulfat jedenfalls auch Natriumsulfat enthalten. Mit diesen zugleich bilden sich hellorange gelbe, prismatische Krystalle, welchen die folgende Formel zukommt:



Später krystallisiren hellorange, stark glänzende, rautenförmige Täfelchen aus, die gleichfalls ein Doppelsalz von parawolframvanadinsaurem Natron Magnesia darstellen. Die letzten Anschüsse bringen wieder farblose Nadeln.

Analysenergebnisse :

0.3512 g Substanz verloren beim Glühen 0.0600 g = 17.08 pCt. H_2O .

0.2689 g Substanz verloren beim Glühen 0.0455 g = 16.92 pCt. H_2O .

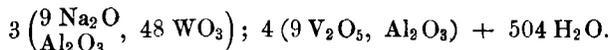
0.1611 g Substanz verloren beim Glühen 0.0273 g = 16.95 pCt. H_2O .

- 0.63865 g Substanz ergaben 0.4712 g = 73.78 pCt. $\text{WO}_3 + \text{V}_2\text{O}_5$.
 0.63865 g Substanz ergaben 0.0123 g $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$ = 0.69 pCt. MgO .
 0.5462 g Substanz ergaben 0.0133 g $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$ = 0.88 pCt. MgO .
 0.5256 g Substanz ergaben 0.3893 g = 74.07 pCt. $\text{WO}_3 + \text{V}_2\text{O}_5$.
 0.5256 g Substanz ergaben 0.0028 g = 0.64 pCt. MgO .
 0.5256 g Substanz ergaben 0.1009 g Na_2SO_4 = 8.38 pCt. Na_2O .
 0.2664 g verbrauchten 4.52 ccm KMnO_4 . Das Salz enthält demnach 12.30 pCt. V_2O_5 .
 0.3886 g Substanz verbrauchten 6.61 ccm KMnO_4 . Das Salz enthält demnach 12.33 pCt. V_2O_5 .
 0.2253 g Substanz verbrauchten 3.80 ccm KMnO_4 . Das Salz enthält demnach 12.23 pCt. V_2O_5 . 1 ccm KMnO_4 entspricht 0.00725 g V_2O_5 .
 0.1739 g Substanz verbrauchten 2.46 ccm $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$. Das Salz enthält demnach 12.20 pCt. V_2O_5 . 1 ccm $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ entspricht 0.008628 g V_2O_5 .
 0.1905 g Substanz verbrauchten 5.32 ccm $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$. Das Salz enthält demnach 12.15 pCt. V_2O_5 . 1 ccm $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ entspricht 0.00435 g V_2O_5 .
 0.1772 g Substanz verbrauchten 5.08 ccm $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$. Das Salz enthält demnach 12.42 pCt. V_2O_5 . 1 ccm $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ entspricht 0.004334 g V_2O_5 .

	Berechnet	Gefunden im Mittel
Na_2O	8.27	8.38 pCt.
MgO	0.89	0.74 »
WO_3	61.86	61.66 »
V_2O_5	12.19	12.27 »
H_2O	16.80	16.98 »
	100.01	100.03 pCt.

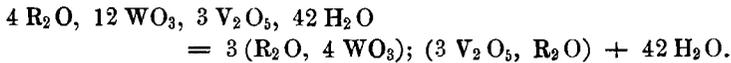
F) Thonerdesalze.

Die Versuche, durch Umsetzung von Aluminiumsulfat auf dem bisher betretenen Wege ein Thonerdesalz der Wolfram- und Vanadinsäure zu erhalten, misslangen; denn die erhaltene Lauge trocknete zu einer zähen klebrigen Masse ein, aus der sich keine Verbindungen isoliren liessen. Wird hingegen die ursprüngliche Mischung der Ausgangsmaterialien mit viel Wasser gekocht, der hierbei entstehende orangefarbene Niederschlag abfiltrirt und das Filtrat auf dem Wasserbade concentrirt, so scheiden sich aus der erhaltenen rothen Lösung nach einiger Zeit dunkelgranatrothe Würfel aus. Die späteren Anschüsse bringen Alaun, der theils durch das granatrothe Salz verunreinigt ist. Die Analyse des letzteren Salzes führt zu der Formel:



Es besteht demnach aus metawolframsaurem Natron, in dem $\frac{1}{4}$ der Valenzen der Wolframsäure an Aluminium und $\frac{3}{4}$ Valenzen an Natrium gebunden sind, und aus dreifachvanadinsaurer Thonerde. Wird an Stelle der Natriumoxyd- und Thonerde-Moleküle das allge-

meine R_2O eingeführt, so erhält man nach der Auflösung der Formel und Division durch 12:



Das Thonerdesalz enthält also das Metawolframat und das Trivanadat in demselben Verhältniss wie das im Anfang der Arbeit beschriebene reine Metanatronsalz. — Die Analyse des Salzes ergab folgende Werthe:

- 0.2877 g Substanz verloren beim Glühen 0.0505 g = 17.55 pCt. H_2O .
 0.3384 g Substanz verloren beim Glühen 0.0598 g = 17.67 pCt. H_2O .
 0.1941 g Substanz verloren beim Glühen 0.0343 g = 17.67 pCt. H_2O .
 0.8017 g Substanz ergaben 0.6232 g = 77.73 pCt. $WO_3 + V_2O_5$.
 0.8017 g Substanz ergaben 0.0580 g Na_2SO_4 = 3.15 pCt. Na_2O .
 0.8017 g Substanz ergaben 0.0140 g = 1.75 pCt. Al_2O_3 .
 0.4933 g Substanz ergaben 0.3839 g = 77.82 pCt. $WO_3 + V_2O_5$.
 0.4933 g Substanz ergaben 0.0352 g Na_2SO_4 = 3.10 pCt. Na_2O .
 0.4933 g Substanz ergaben 0.0080 g = 1.62 pCt. Al_2O_3 .
 0.1392 g Substanz verbrauchten 2.20 ccm $KMnO_4$. Das Salz enthält demnach 12.75 pCt. V_2O_5 . 1 ccm $KMnO_4$ entspricht 0.008064 g V_2O_5 .
 0.3427 g Substanz verbrauchten 4.14 ccm $KMnO_4$. Das Salz enthält demnach 12.49 pCt. V_2O_5 . 1 ccm $KMnO_4$ entspricht 0.010336 g V_2O_5 .
 0.2611 g Substanz verbrauchten 3.17 ccm $KMnO_4$. Das Salz enthält demnach 12.55 pCt. V_2O_5 . 1 ccm $KMnO_4$ entspricht 0.010336 g V_2O_5 .
 0.2192 g Substanz verbrauchten 6.20 ccm $Na_2S_2O_3$. Das Salz enthält demnach 12.26 pCt. V_2O_5 . 1 ccm $Na_2S_2O_3$ entspricht 0.004834 g V_2O_5 .
 0.1478 g Substanz verbrauchten 2.02 ccm $Na_2S_2O_3$. Das Salz enthält demnach 12.59 pCt. V_2O_5 . 1 ccm $Na_2S_2O_3$ entspricht 0.009212 g V_2O_5 .

	Berechnet	Gefunden im Mittel
Na_2O	3.24	3.12 pCt.
Al_2O_3	1.78	1.68 »
WO_3	64.68	65.24 »
V_2O_5	12.74	12.53 »
H_2O	17.56	17.63 »
	100.00	100.20 pCt.

G) Kupfersalze.

Die Darstellung eines wolfram-vanadinsauren Kupfers gelang nicht. Aus der Lösung äquivalenter Mengen des Natron doppelsalzes und Kupfersulfat krystallisirten zuerst grüne, nicht homogene Nadeln; die späteren Anschüsse brachten braune, rhombenförmige Krystalle und blumenkohlartige Efflorescenzen. Der letzte Theil der syrupösen Lauge trocknete zu einer krystallinischen, braunen Masse ein. Wird das grüne, nadelförmige Salz mit Wasser behandelt, so findet eine Abscheidung von amorphem, wolframsaurem Kupfer statt. Die abfiltrirte Lösung liefert smaragdgrüne Krystalle und eine dunkel-olivfarbene Lauge, die vorwiegend Vanadinsäure enthält. Die smaragd-

grünen Krystalle geben nach wiederholtem Umkrystallisiren reines Kupfersulfat. In einem Falle wurde aus den nicht homogenen, grünen Nadeln wolframsaures Kupfer in schönen, blaugrünen Krystallen erhalten.

Ueber die Einwirkung von parawolfram-trivanadinsaurem Natron auf die übrigen Schwermetallsalze werde ich in einer besonderen Arbeit berichten.

Betrachtet man die Formeln der vorstehenden Salze, so könnte deren complicirte Zusammensetzung Zweifel an der Richtigkeit der Resultate hervorrufen. Einerseits lässt aber das analytische Material, das grösstentheils nach verschiedenen Methoden erhalten wurde, keine andere Zusammensetzung zu, andererseits charakterisirt auch das ganze Verhalten und die Bildungsweise diese Salze als derartig zusammengesetzte Verbindungen. Es sind auf jeden Fall Doppelsalze von Para- resp. Meta-wolframiaten mit sauren Vanadaten. Das denkbar kleinste Molekül einer derartigen Verbindung kann durch die schon immerhin nicht einfachen Formeln: $1 R_2O, 4 WO_3$; $1 R_2O, 2 V_2O_5, x H_2O + y aq$ oder $5 R_2O, 12 WO_3$; $1 R_2O, 2 V_2O_5, x H_2O + y aq$ ausgedrückt werden. Die Annahme aber, dass die vorliegenden Doppelsalze ihre Componenten in den einfachsten molecularen Verhältnissen enthalten müssen, ist durch nichts gerechtfertigt. Ferner geht aus den Arbeiten von Rammelsberg¹⁾, Manasse²⁾ und Radau³⁾ hervor, dass die reinen sauren Vanadate nicht nach dem denkbar einfachsten und somit natürlichsten Verhältniss von $2 V_2O_5 : 1 R_2O$ zusammengesetzt sind, sondern dass vielmehr complicirtere Sättigungsstufen als typische beobachtet wurden⁴⁾. Endlich muss das Molekül der vorliegenden Wolframvanadate zum Theil noch dadurch vergrössert werden, dass der elektropositive Bestandtheil desselben theilweise von verschiedenen, nicht unter einander gleichwerthigen Metallen gebildet wird. — Von der Darstellung einfacherer Erd- resp. Schwermetallsalze der Vanadin- und Wolframsäure, die sich aller Wahrscheinlichkeit nach auf dem Wege der wechselseitigen Einwirkung erreichen lässt, wenn man nicht mit äquivalenten Mengen arbeitet, und wenn man ausserdem das Gemenge der Ausgangsmaterialien mit Vanadinsäure kocht, wurde Abstand genommen, um einen eventuellen Eingriff in das Arbeitsgebiet anderer Herren thunlichst zu vermeiden.

Analyse der beschriebenen Verbindungen.

Um den Krystallwassergehalt zu bestimmen, wurde die Substanz bis zur Gewichtskonstanz geglüht, wobei darauf geachtet wurde, dass namentlich bei den schmelzenden Salzen keine reducirenden Gase in den Tiegel gelangten. — Versuche, zum Zweck, eine genaue Trennungsmethode von Vanadin- und Wolframsäure zu ermitteln, führten

¹⁾ Sitzungsab. Akad. d. W. 1883.

²⁾ Dissert., Berlin 1886.

³⁾ Dissert., Berlin 1888.

⁴⁾ Vergl. Radau, Dissert. Seite 61.

zu keinen günstigen Resultaten. Es wurde daher nach dem bei den einzelnen Salzen etwas modificirten Berzelius-Gibbs'schen Verfahren die Gesamtmenge beider Säuren durch Fällen mittelst Quecksilberoxydulnitrat bestimmt und aus dem Totalgewicht durch Abzug der für sich ermittelten Vanadinsäure der Gehalt an Wolframsäure berechnet. Eine Reihe qualitativer, wie quantitativer Versuche ergab, dass sich die Berzelius-Gibbs'sche Methode, unter Beobachtung gewisser Vorsichtsmaassregeln¹⁾ mit gutem Erfolg zur Trennung der Wolfram- und Vanadinsäure von den Erd- und Schwermetallen anwenden lässt. Als Beleg für die Genauigkeit dieser Methode mögen folgende Angaben dienen.

Bestimmte Mengen von Vanadin- und Wolframsäure-haltigen Lösungen wurden unter Zusatz weniger Tropfen Salpetersäure, bei Vermeidung der geringsten Erwärmung, mit Lösungen eines Magnesium- resp. Kupfersalzes von bekanntem Gehalt gemischt und mit Quecksilbernitrat und Quecksilberoxyd versetzt, wodurch die Abscheidung der Wolfram- und Vanadinsäure als Quecksilberoxydulsalze erfolgt. Nachdem man das erhaltene Gemenge unter öfterem Umrühren 12—24 Stunden bei Zimmertemperatur hatte stehen lassen, wurde der Niederschlag abfiltrirt, mit reinem Wasser ausgewaschen und geglüht, während das Filtrat zur Bestimmung von Magnesium resp. Kupfer nach den bekannten Methoden weiter behandelt wurde. Die analytischen Resultate gestalteten sich wie folgt:

Angewendete Mengen in Cubikcentimetern	Angewendete Mengen in Grammen	Gefundene Mengen in Grammen	Verhältniss der berechneten zu den gefundenen Werthen in Procenten
I. 2.13 V ₂ O ₅ 9.30 WO ₃ 1.87 MgO	} 0.2717 —	0.2712 —	100 : 99.82 —
II. 2.18 V ₂ O ₅ 9.00 WO ₃ 2.02 MgO	} 0.2656 0.02586	0.2650 0.02583	100 : 99.78 100 : 99.88
III. 2.11 V ₂ O ₅ 9.19 WO ₃ 2.18 MgO	} 0.2686 0.0279	0.2685 0.02788	100 : 99.96 100 : 99.91

1 ccm Vanadinsäurelösung enthält 0.02213 g V₂O₅.

1 ccm Wolframsäurelösung enthält 0.02415 g WO₃.

1 ccm Magnesiumsulfatlösung enthält 0.0128 g MgO.

¹⁾ Eine ausführliche Angabe hierüber beabsichtige ich in kürzerer Zeit zu machen.

Angewendete Mengen in Cubikcentimetern	Angewendete Mengen in Grammen	Gefundene Mengen in Grammen	Verhältniss der berechneten zu den gefundenen Werthen in Procenten
I. 5.00 V ₂ O ₅	0.3377	0.3378	100 : 100.03
9.45 W O ₃			
19.53 Cu	0.1469	0.1465	100 : 99.71
II. 5.00 V ₂ O ₅	0.2328	0.2330	110 : 100.09
5.13 W O ₃			
5.32 Cu	0.0400	0.0399	100 : 99.75
III. 5.00 V ₂ O ₅	—	—	—
14.87 W O ₃			
5.07 Cu	0.03814	0.03810	100 : 99.89

5 ccm Vanadinsäurelösung enthalten 0.1081 g V₂O₅.

1 ccm Wolframsäurelösung enthält 0.0243 g W O₃.

1 ccm Kupfersulfatlösung enthält 0.007523 g Cu.

Was die quantitative Bestimmung der Vanadinsäure anbelangt, so wurde dieselbe nach zwei Methoden ausgeführt. Theils wurde die Vanadinsäure, bei Gegenwart von Phosphor- und Schwefelsäure durch schweflige Säure reducirt und nach dem Vertreiben der letzteren mit Kaliumpermanganat titrirt, ein Verfahren, das zuerst von Gibbs¹⁾, später von Rosenheim²⁾ angewendet wurde, theils wurde der Vanadinsäuregehalt nach der etwas veränderten Holverscheit'schen Methode³⁾ ermittelt. Zu dem Zweck kocht man das betreffende Salz nach Zusatz von Phosphorsäure und Bromkalium im Kölbchen mit Salzsäure⁴⁾, leitet das entwickelte Brom in eine Vorlage mit wässriger Jodkaliumlösung und titrirt das ausgeschiedene Jod mit unterschwefligsaurem Natron. Diese Methode steht nach Holverscheit, was die Untersuchung reiner Vanadate anbetrifft, der besten gewichtsanalytischen an Genauigkeit nicht nach. Da nun die complicirte Zusammensetzung der vorliegenden Salze vor allem eine genaue Be-

1) Am. Chem. Journ. 5.

2) Dissertation, Berlin 1888.

3) Dissertation, Berlin 1890.

4) Eine ausführliche Beschreibung des Versuches und der anzuwendenden Vorsichtsmaassregeln werde ich in einer umfangreicheren Arbeit geben.

stimmung des Vanadins erfordert, wurde trotz der günstigen Resultate, die Holverscheid erhielt, diese Methode auf ihre Anwendbarkeit erstens nochmals für reine Vanadate und zweitens für Wolframvanadate untersucht. Eine Reihe diesbezüglicher Analysen ergab für beide Fälle die günstigsten Resultate. Ein Zusatz von Phosphorsäure bei wolfram-vanadinsäuren Verbindungen ist unerlässlich, obwohl die Wolframsäure nicht durch die Bromwasserstoffsäure reducirt wird.

In Betreff der Titrationsmethode mittelst Kaliumpermanganat sei noch angeführt, dass ich in Uebereinstimmung mit Rosenheim eine hinreichende Genauigkeit derselben durch mehrere quantitative Versuche feststellte. Eine Reduction der Wolframsäure tritt, wie Rosenheim, irregeleitet durch die violettgraue Farbe der Lösung, annimmt, bei Gegenwart einer grösseren Menge Phosphorsäure durch das Behandeln mit schwefliger Säure nicht ein. Als Beweis hierfür diene neben den quantitativen analytischen Versuchen der Umstand, dass eine Lösung von Vanadintetroxyd, aus der die schweflige Säure völlig entfernt ist, mit Phosphorwolframiaten die schmutzig violette Färbung hervorbringt, deren Veranlassung nach Rosenheim die theilweise erfolgte Reduction der Wolframsäure ¹⁾ sein soll.

Geht nun aus dem Vorhergesagten hervor, dass die Methode keine directen Fehlerquellen in sich schliesst, so erfordert sie immerhin eine grössere Uebung, da der Endpunkt der Reaction, das Auftreten eines schwach rothen Scheines in einer gelben Lösung, nur einem geübten Auge sofort kenntlich ist. Für einen ungeübten Beobachter liegt die Gefahr nahe, überzutitriren, indess differirten selbst bei den zu allererst ausgeführten Bestimmungen die Resultate nicht mehr als um ca. 1 pCt., während nach Friedheim ²⁾ Differenzen bis zu 4 pCt. erhalten werden.

Berlin, im October 1890. Privat-Laboratorium.

498. C. Scheibler und H. Mittelmeier: Studien über die Stärke.

[I. Mittheilung.]

A) Geschichtliches.

Von den Stoffen, welche die Pflanze in ihrem Körper zu erzeugen vermag, spielt die Stärke eine der wichtigsten Rollen für das Leben der Pflanzen, selbst auch für das der Thiere. Dieser Umstand in Verbindung mit der hohen wirthschaftlichen und technischen Bedeutung dieser Substanz hat viele Chemiker zur Untersuchung derselben ver-

¹⁾ Dissertation, Berlin 1888, S. 20.

²⁾ Diese Berichte XXIII, 353.